

⑬ 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—128816

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 G 9/05

識別記号

庁内整理番号  
7924—5E

④ 公開 昭和55年(1980)10月6日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑥ タンタル固体電解コンデンサ

長井市宮1560番地マルコン電子  
株式会社内

⑦ 特 願 昭54—36534  
⑧ 出 願 昭54(1979)3月27日  
⑨ 発 明 者 室井純一

⑩ 出 願 人 マルコン電子株式会社  
長井市宮1560番地

明 細 書

1. 発明の名称

タンタル固体電解コンデンサ

2. 特許請求の範囲

- (1) タンタル粉粒を焼結し化成—半導体層膜液含液—焼成を行なうコンデンサにおいて、焼成後のコンデンサ素子が有する膜層空隙率のうち2μm以上の空隙の占める比率が0.68以上であることを特徴とするタンタル固体電解コンデンサ。
- (2) タンタル粉粒の形状が扁平粒を主としたものまたは縦長粒を主としたものからなることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載のタンタル固体電解コンデンサ。

3. 発明の詳細な説明

本発明はタンタル粉末を成形したのち焼結するタンタル固体電解コンデンサに関し、特に成形後焼結したコンデンサ素子への半導体層膜液例えば耐酸マンガンの含浸性を高め静電容量が大で、かつ所望の特性を得ることのできるタンタル固体電解コンデンサを提供するものである。

従来既知のタンタル固体電解コンデンサは高純度のタンタル粉末を例えば円筒形にプレス成形しこれを真空度 $10^{-6}$ ～ $10^{-8}$  Torr、温度1500～2000℃で焼結してコンデンサ素子を得ていたが大きな静電容量を得るためには単にコンデンサ素子が多孔であればよいと考えられていた。しかしながら近年タンタル粉末の形状についての研究も進められ例えば特公昭52—41465号公報に記載のように扁平粒を使用して比較明確な静電容量の増大を図ることも検討されてきた。

本発明はタンタル固体電解コンデンサにおいてタンタル粉粒の形状に無関係に半導体層膜液の含浸性について実験し、焼結後のコンデンサ素子が多孔であるとともに半導体層膜液を容易に含浸せしめることのできる空隙径すなわち焼結により生ずる粉粒間の空隙をより多く得ることによつて静電容量が大で、かつ所望のレベルの特性のタンタル固体電解コンデンサを得ることを目的としたものである。

以下実施例により説明する。

( 2 )

( 1 )

# 実 例 1

厚さ3mmのタンタル板に微細な貫通孔を穿ち、真空度 $10^{-5}$ Torr、温度1600°C中で30分間加熱し図1の微細な貫通孔がそれぞれ1μm、2μm、3μm……7μmとなるものを得た。そしてこれらの貫通孔を30V化成-飽和マンガン溶液-溶液を6回くり返し、この時得られた貫通孔による静電容量の比と貫通孔径との関係を示したのが図1である。これによれば貫通孔径が4μm以上に全く同じ静電容量値を示すのに対し、これを4μmを100とした場合3μmでは95、2μmでは90と若干低下し1μmでは50と急激な低下を示す。これは酸化皮膜および飽和マンガンの溶液が行なわれない貫通孔部がありその比が図1図に示したとおりであると推定することからできる。したがって理想的には4μm以上の貫通孔であればもつとも有効に利用できるわけであるが、実際にはタンタル粉粒をプレス成形したのち焼結してコンデンサ素子を得るのであるから4μm未満の空孔を皆無とすることは不可能である。よって静電容量が急激に低

(5)

それぞれの空孔の図に有する空隙率を数値で表わしたものである。この実験において焼結後の密度が $8g/cm^3$ の場合焼結後においてコンデンサ素子の反り、歪みなどの変形を生じて使用に耐えず、また $10g/cm^3$ の場合には高密度となるために全体として著しく空隙率が低下するほか、空隙率に占める2μm以上の空孔径の比率が低下し静電容量的に不利になる。したがって図1図に示したように静電容量が急激な低下を示す空孔径2μm未満の空孔を全空隙の中でより少なくし2μm以上の空孔をより多くすることが肝要となる。図2図に示した黒鉛空隙率から全空隙中に占める2μm以上の空孔の比率を密度との関係において示したのが図1図である。

第 1 表

	密度 ( $g/cm^3$ )	黒鉛空隙率 (%)	2μm以上の空孔 (%)	比 率
本発明1	8	68	46	0.68
2	7	50	36	0.68
3	8	32	26	0.81
4	9	22	19.5	0.89
参考例1	10	15	6.5	0.50

(5)

# 特開昭55-128816(2)

下する空孔径2μm未満の空孔の比率を極力小さくし有効に作用する2μm以上の空孔をより多く有するコンデンサ素子を選択、使用することの肝要であり、本発明等の主旨もここにある。発明者の実験によれば形状が扁平状のもの70%、球形状30%からなるタンタル粉粒1.6gを5μの成型で成形し真空度 $10^{-5}$ Torr、温度1600°C中で30分間加熱して焼結したコンデンサ素子の有する全空隙率(以下黒鉛空隙率)と空隙率を形成する空孔の径(前述のように必ずしも径ではなくタンタル粒間の隙隙と考える)を焼結後のコンデンサ素子の密度毎に示したのが図2図である。この場合の黒鉛空隙率とはコンデンサ素子の容積に対する空隙の割合を示し、密度とは単位 $g/cm^3$ で表わし $1cm^3$ 中のタンタル粉末の重量で表わした。なお図2図中に示した符号、数字は下記の場合を表わしたものである。0~□は0~1μm未満の空孔径が有する空隙率を%で表わしたもので、以下□~Xは1~2μm未満、X~△は2~3μm未満、△~○は3~4μm未満を表わし、数字は前記の

(6)

以上述べたように扁平状70%球形状30%からなるタンタル粉粒を焼結して得たコンデンサ素子では黒鉛空隙率に占める2μm以上の空孔の比率が本発明1~4では0.68~0.89と高く、空孔を有効に利用して静電容量を増大させることができる。本発明3および4において黒鉛空隙率が32%および22%と低いが、これらは図1図に示す比率が0.81および0.89と高い。図2図および図1図に示したのはいずれもタンタル粉粒を一定量成形し焼結した場合、すなわち単位重量当たりについて述べたものであるからタンタル粉粒量を増量して相対的に静電容量を増した場合でも比率は変わらないので空孔を有効に利用できる。そして一般に焼結したタンタル固体電解コンデンサではコンデンサ素子の密度が低い場合静電容量は大きくなるが漏れ電流、耐電圧は密度が高いコンデンサ素子に比較して劣り密度が高い場合には漏れ電流、耐電圧特性は良好だが静電容量が小となるから、前記比率を考慮しながら静電容量、漏れ電流、耐電圧を適宜に設定することができる。

(6)

## 実施例 2

タンタル粉粒の形状か小さな球形状の集まりからなつて1個の粉粒を形成した凝集粒を主としたものからなる場合の実施例について述べる。この凝集粒を用いたコンデンサ素子は耐電圧が高く漏れ電流が少ない特長を有している。この凝集粒かびなるタンタル粉粒1.6gを実施例1と同様5gの金箔で成形し真空度 $10^{-5}$  Torr、温度1600°C中で30分間加熱して製造したコンデンサ素子の空孔率と集積空隙率との関係を製造後のコンデンサ素子の密度毎に第3図に示した。なお符号、数字は実施例1の場合の第2図と同様である。この実施例においてコンデンサ素子は密度 $8\text{g}/\text{cm}^3$ の場合焼結後における反りや歪くずれなどの変形を生じて使用に耐えず、また密度 $10\text{g}/\text{cm}^3$ では集積空隙率が小さくなるばかり内部に空洞のように形成される外部と導通しない空孔、すなわち半導体層形成の全く含まれない空孔も存在する。第3図に示した静電容量に特に有効に作用する $2\mu\text{m}$ 以上の空孔が集積空隙率に占める比率を第2表に示す。

(7)

固体電解コンデンサではコンデンサ素子の密度が低い場合には静電容量は大であるが漏れ電流、耐電圧は密度が高いものに比較して劣り、密度が高い場合にはこれと逆の特性を示す。実施例1および2で述べたのはいずれもタンタル粉粒を一定量成形した場合、すなわち単位重量当たりについて述べたものであるから前記の各特性を考慮してタンタル粉粒量を増減すれば静電容量、漏れ電流、耐電圧特性を制御したコンデンサを得ることかできるし、また単位重量当たりの集積空隙率か小であつても粉粒を増減すれば相対的に集積空隙率および $2\mu\text{m}$ 以上の空孔を増すことかできる。本発明はこの集積空隙率に対する $2\mu\text{m}$ 以上の空孔の比率を高いコンデンサ素子を得ることに着目し、実施例1および2の結果からこの比率を0.68以上としたものであり密度 $10\text{g}/\text{cm}^3$ の場合には集積空隙率か15%前後で、かつ比率も0.5および0.35と急激に低下するため、前記した静電容量、漏れ電流、耐電圧などの特性を満足できる幅か小さいのでこれを除外したものである。

(8)

表 2 続

	密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	集積空隙率(%)	$2\mu\text{m}$ 以上の空孔(%)	比率
本発明 5	7	49	39	0.79
6	8	36	31	0.86
7	9	27	24	0.89
従来例 2	10	17	6	0.35

この実施例2において密度 $8\text{g}/\text{cm}^3$ の場合は前述のように焼結時における変形のために使用できずまた $10\text{g}/\text{cm}^3$ の場合は静電容量に有効に作用する空孔の比率が急激に低下し使用できない。

以上述べたように実施例1および実施例2ではタンタル粉粒の形状により焼結時の変形を生ずる密度は異なるが、第1表および第2表から明らかなように集積空隙率中に占める $2\mu\text{m}$ 以上の空孔の比率はいずれの場合も密度 $10\text{g}/\text{cm}^3$ において急激に低下を示す。第1表および第2表において本発明1~7は集積空隙率にかなりのバラツキを有するものの、集積空隙率中に占める $2\mu\text{m}$ 以上の空孔の比率は0.68以上であり高い値を示している。そして前にも述べたとおり一般に焼結形タンタル

(9)

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は焼結後の空孔率と空孔から得られた静電容量の比との関係を示す特性図、第2図は扁平粒を主としたタンタル粉粒を焼結した本発明のコンデンサ素子が有する集積空隙率と空孔を形成する空孔の径とを密度毎に示した特性図、第3図は凝集粒を焼結した本発明のコンデンサ素子が有する集積空隙率と空孔を形成する空孔の径とを密度毎に示した特性図である。

特 許 出 願 人

マルコン電子株式会社

(10)

